

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/018498 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **C03C 12/00**, (400, 3/11, 3/062)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FECHNER, Jörg, Hinrich** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE). **ZIMMER, José** [DE/DE]; Am Mühlborn 9, 55218 Ingelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09217

(74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Patentanwälte, Friedenstrasse 10, 89522 Heidenheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 2002 (17.08.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 41 116.2 22. August 2001 (22.08.2001) DE  
101 56 577.1 20. November 2001 (20.11.2001) DE  
102 13 630.0 27. März 2002 (27.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG, US, ZA, ZM): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, IK, IR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SI, SN, SZ, TD, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL, ANTI-INFLAMMATORY, WOUND-HEALING AND DISINFECTING GLASS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROIELLES, ENTZÜNDUNGSHEMMENDES, WUNDHEILENDES UND DESINFIZIERENDES GLAS UND DESSEN VERWENDUNG

**WO 03/018498 A1**

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial, anti-inflammatory and disinfecting glass, whereby the glass comprises: 30-95 wt. % SiO<sub>2</sub>, 0-40 wt. % Na<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % K<sub>2</sub>O, 0-40 wt. % Li<sub>2</sub>O, 0-35 wt. % CaO, 0-10 wt. % MgO, 0-10 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-15 wt. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-5 wt. %  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{?}$ , 0-10 wt. % NaF, 0-10 wt. % LiF, 0-10 wt. % KF, 0-10 wt. % CaF<sub>2</sub>, 0-5 wt. % Ag<sub>2</sub>O, 0-10 wt. % MgF<sub>2</sub>, 0-2 wt. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-10 wt. % XJ<sub>y</sub>, where X = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag or Zn and y = 1 or y = 2 and the sum of XJ<sub>y</sub> > 10 ppm.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikroielles, entzündungshemmendes und desinfizierend wirkendes Glas, wobei das Glas umfasst: 30 -95 Gew.-% SiO<sub>2</sub> 0 -40 Gew.-% Na<sub>2</sub>O 0-40 Gew.-% K<sub>2</sub>O 0-40 Gew.-% Li<sub>2</sub>O 0 -35 -Gew.-% CaO 0 -10 Gew.-% MgO 0 -10 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 -15 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 -5 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{?}$  0 -10 Gew.-% NaF 0 -10 Gew.-% LiF 0 -10 Gew.-% KF 0 -10 Gew.-% CaF<sub>2</sub> 0 -5 Gew.-% Ag<sub>2</sub>O 0 -10 Gew.-% MgF<sub>2</sub> 0 -2 Gew.-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 -10 Gew.-% XJ<sub>y</sub>, wobei X Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Zn und y = 1 oder y = 2 ist und wobei die Summe aus XJ<sub>y</sub> > 10 ppm ist.

Antimikrobielles, entzündungshemmendes, wundheilendes und  
desinfizierendes Glas und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles, entzündungshemmendes, wundheilendes und desinfizierendes Glas sowie ein Glaspulver umfassend ein derartiges Glas.

Gläser, die Jod oder allgemein Halogenide für eine biologische oder medizinische Applikation umfassen, sind aus nachfolgenden Schriften bekannt:

DE 39 39 831

JP 9114 6436

US 5 807 641

Die DE 39 39 831 zeigt ein kristalliertes Glas oder eine Glaskeramik und insbesondere ein biokompatibles Glas oder eine biokompatible Glaskeramik, das bzw. die zur Reparatur eines beschädigten oder zerstörten Teils eines Zahnes brauchbar ist. Zur Farbgebung sieht die DE 39 39 831 die Verwendung eines Färbemittels, wie beispielsweise eines Edelmetallhalogenides, vor. Die Halogenide werden aber nicht näher beschrieben.

Aus der US 5 807 641 ist eine antibakterielle und antifungizide Glaszusammensetzung für Keramikprodukte, wie beispielsweise Sanitärmaterialien bekanntgeworden, wobei die Materialien ein Silberhalogenid umfassen können. Die in der US 5 807 641 beschriebenen Gläser finden insbesondere als Glasur Verwendung.

Aus der JP-A-91146436 ist ein mikrobizides Glas zur Behandlung von Wasser oder zur Vernichtung von Algen und Mikroorganismen in Wasser bekanntgeworden. Das Glas gemäß der JP-A-91146436 umfaßt Halogenide als Rohmaterial.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glas bereitzustellen, das selbst antimikrobielle und entzündungshemmende Wirkung besitzt und durch Zusatz von Jodid im Glas dessen desinfizierende Wirkung synergetisch nutzt.

Die Aufgabe wird durch jodidhaltige Glaszusammensetzungen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Jod bzw. Jodid besitzt eine antimikrobielle Wirkung, die im medizinischen Bereich schon seit langer Zeit ausgenutzt wird. Eine Jod-Tinktur ist eine klare, braunrote Flüssigkeit, die aus 2,5 Tl. Jod, 2,5 Tl. Kaliumjodid, 28,5 Tl. Wasser sowie 66,5 Tl. Alkohol (90 %) besteht.

Durch geringe Gehalte an Jodid im Glas eignet sich diese Erfindung hervorragend zur Nahrungsergänzung. Höher mit Jodid dotierte Gläser zeigen eine deutliche antimikrobielle Wirkung sowie desinfizierende und entzündungshemmende bzw. wundheilende Eigenschaften, wobei diese Wirkung synergistisch die Einzelwirkungen des Glases sowie der Jodid-Ionen übersteigt.

Das Glas enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner zw. 30 - 80 Gew.-%. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so daß das Mahlen in wässrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist. Bei höheren Werten kann die Kristallisationsstabilität abnehmen und die Verarbeitungstemperatur wird

deutlich erhöht, so daß sich die Schmelz- und Heißformgebungseigenschaften verschlechtern.

$\text{Na}_2\text{O}$  wird als Flußmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Gesamtkonzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflußt. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antibakterielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Konzentrationen als 40 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit insbesondere in Verbindung einer Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils zu beobachten.

$\text{P}_2\text{O}_5$  ist ein Netzwerkbildner und kann die Kristallisationsstabilität erhöhen. Die Konzentrationen sollten nicht oberhalb von 15 Gew.-% liegen, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Silicatglases zu stark abnimmt.  $\text{P}_2\text{O}_5$  verbessert die Oberflächenreakтивität der Gläser.

$\text{B}_2\text{O}_3$  ist ein Netzwerkbildner und erhöht die chemische Beständigkeit. Durch Variation der Gehalte kann die Reaktivität des Glases und damit die Wirkung gesteuert werden.

$\text{CaO}$  verbessert die chemische Beständigkeit insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig, um eine Auflösung des Glases in wässrigen Medien zu verhindern. Außerdem trägt es zum Ionenaustausch gegen  $\text{H}^+$  bei.

$\text{MgO}$  verbessert die chemische Beständigkeit insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig, um eine Auflösung des Glases in wässrigen Medien zu verhindern. Weiterhin trägt es zum Ionenaustausch mit  $\text{H}^+$  bei.

$K_2O$ - und  $Li_2O$ -Zugaben begünstigen die Austauschbarkeit des Natriums bzw. Kalium, und Lithium kann selber gegen  $H^+$ -Ionen ausgetauscht werden.

Die Menge an  $Al_2O_3$  kann zur Erhöhung der Kristallisationsstabilität bis zu maximal 10 Gew.-% hinzugegeben werden.

Fluorid kann zur Erzielung einer synergistischen Verstärkung der Wirkung mit Jodid zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Glas kann in großtechnischen Maßstab mit Standardverfahren hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Glas 30-60 Gew-%  $SiO_2$ , 2-40 Gew-%  $Na_2O$ , 5-40 Gew-%  $CaO$ , 1-15 Gew-%  $P_2O_5$  sowie  $XJ_y > 100$  ppm, wobei X, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Zn und y = 1 oder y = 2 ist.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform enthält 30-60 Gew-%  $SiO_2$ , 5-35 Gew-%  $Na_2O$ , 2-10 Gew-%  $P_2O_5$  sowie  $XJ_y > 100$  ppm, wobei X, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Zn und y = 1 oder y = 2 ist. Zur Erzielung einer desinfizierenden Wirkung liegt die Menge  $XJ_y > 500$  ppm, insbesondere > 1 Gew-% besonders bevorzugt > 2 Gew-%.

In der Nahrungsergänzung sowie bei Anwendung innerhalb des menschlichen Körpers sind Gehalte von  $XJ_y$  von 10 ppm bis 1 Gew-%, insbesondere 10 ppm bis 500 ppm, besonders bevorzugt Gehalte 10 ppm bis 250 ppm.

Die Gläser gemäß der Erfindung können auch in Pulverform erhalten und Produkten zugesetzt werden. Daher sind die Gläser vorteilhafterweise für

Mahlungen in unterschiedlichen Mahlmedien, zum Beispiel Wasser, geeignet, d. h. das Glas weist eine hinreichende hydrolytische Beständigkeit auf.

Neben der Herstellung über ein Schmelzverfahren sind auch alternative Herstellungsverfahren über die Sol-Gel- oder Reaktionssinter-Route denkbar.

Durch einen Mahlprozeß können Partikelgrößen < 100 µm erhalten werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 50 µm bzw. 20 µm erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10 µm sowie kleiner 5 µm. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen < 1 µm herausgestellt.

Der Mahlprozeß kann sowohl trocken als auch mit wässrigen und nichtwässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Mischungen verschiedener Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Die innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegenden Gläser erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoprodukten beispielsweise Deodorants und Anti-Transpiranten.

Das Glas kann in jeder geeigneten Form einschließlich der genannten Pulverform eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

### Ausführungsbeispiele

Aus den Rohstoffen wurde ein Glas erschmolzen, das anschließend zu Ribbons geformt wurde. Diese Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße  $d_{50} = 4 \mu\text{m}$  weiterverarbeitet.

In Tabelle 1 werden Zusammensetzungen (Synthesewerte) [Gew.-%] und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von Gläsern:

	Ausf. 1	Ausf. 2	Ausf. 3	Ausf. 4	Ausf. 5
SiO <sub>2</sub>	44,5	45	55	45,0	71,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				24,5	0,35
CaO	24,1	22,5	19,5		9,6
MgO					4,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,8	6	6	6	
Na <sub>2</sub> O	24,1	22,5	19,4	23,5	13,0
K <sub>2</sub> O					0,05
Na <sub>2</sub> J	1,2	2,0	0,1	1,0	1,1
CaJ <sub>2</sub>		2,0			
AgJ	0,3				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0,1

Die antibakterielle Wirkung der Pulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) wird für Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Antibakterielle Wirkung von Ausführungsbeispiel 1:  
nach europäischem Pharmakopoe (Keimbelaistungstest)

	E. coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
Start	0	0	0	0	0
2 Tage	0	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0	0
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

Die erfindungsgemäßen antimikrobiell, entzündungshemmenden, wundheilend und desinfizierend wirkenden Gläser bzw. Glaspulver können als Nahrungsmittelzusatz, in kosmetischen Produkten, Deoprodukten, in Medizinprodukten, Kunststoffen und Polymeren, Papierhygiene, in Farben, Lacken sowie Putz- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

Ionlässigkeit Ausführungsbeispiel 1 in Wasser (nach 24 h)

	0,01 Gew.-%	0,1 Gew.-%	1 Gew.-%	10 Gew.-%
Si		54 mg/L		
Ca		24 mg/L		
P		0,2 mg/L		
Na		31 mg/L		
Ag		< 1 ppm		
J		< 30 mg/L		

## Patentansprüche

1. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glas, wobei das Glas umfaßt:  
30 - 95 Gew.-%  $\text{SiO}_2$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$   
0 - 35 Gew.-%  $\text{CaO}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{MgO}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0 - 15 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$   
0 - 5 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{NaF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{LiF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{KF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{CaF}_2$   
0 - 5 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{O}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{MgF}_2$   
0 - 2 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{XJ}_y$ ,  
wobei X Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Zn und y = 1  
oder y = 2 ist und  
wobei die Summe aus  $\text{XJ}_y > 10 \text{ ppm}$  ist.
2. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glas gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}_2 \geq 5 \text{ Gew.-\%}$  ist.
3. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glas, nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei das Glas umfaßt:

30 - 95 Gew.-%  $\text{SiO}_2$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$   
0 - 40 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$   
0 - 35 Gew.-%  $\text{CaO}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{MgO}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
0 - 15 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$   
0 - 5 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{NaF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{LiF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{KF}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{CaF}_2$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{MgF}_2$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{NaJ}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{LiJ}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{KJ}$   
0 - 10 Gew.-%  $\text{CaJ}_2$   
0 - 5 Gew.-%  $\text{Ag}_2\text{O}$

0 - 10 Gew.-%  $\text{MgJ}_2$   
0 - 1 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
0 - 5 Gew.-%  $\text{AgJ}$

wobei die Summe aus  $\text{NaJ} + \text{LiJ} + \text{KJ} + \text{CaJ}_2 + \text{MgJ}_2 + \text{AgJ}_2 > 10$  ppm und die Summe  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} \geq 5$  Gew.-% ist.

4. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Glaspulver ein Glas einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 umfaßt.

5. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $\leq 100 \mu\text{m}$  ist.
6. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Partikel  $\leq 20 \mu\text{m}$ , insbesondere  $\leq 10 \mu\text{m}$  ist.
7. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 5 \mu\text{m}$  ist.
8. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Glaspartikel  $< 1 \mu\text{m}$  ist.
9. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 als konservierender Lebensmittelzusatz und zur Nahrungsergänzung.
10. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.
11. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in Deoproducten.
12. Antimikrobiell, entzündungshemmendes und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 - 8 zur Verwendung in Antitranspirationsmittel bzw. Anti-Transpirantien.

13. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in Farben und Lacken.
14. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
15. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.
16. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in der Papierhygiene.
17. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.
18. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung im medizinischen Bereich.
19. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung im medizinischen Bereich, insbesondere in der Wundversorgung.
20. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung im dentalmedizinischen Bereich.

21. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung im dentalmedizinischen Bereich als antimikrobieller und desinfizierender Zusatz in Mitteln zur Zahnpflege.
22. Antimikrobiell, entzündungshemmend und desinfizierend wirkendes Glaspulver nach einem der Ansprüche 4 bis 8 zur Verwendung im dentalmedizinischen Bereich als entzündungshemmender Zusatz in Mitteln zur Zahnpflege zur Vermeidung von Zahnfleischbluten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03C12/00 C03C4/00 C03C3/11 C03C3/062

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200220 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2002-148685 XP002226138 &amp; CN 1 323 527 A (GU H), 28 November 2001 (2001-11-28) abstract</p> <p>---</p>	1-22
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199131 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1991-226979 XP002226139 &amp; JP 03 146436 A (UHI SYSTEMS KK), 21 June 1991 (1991-06-21) cited in the application abstract</p> <p>---</p> <p>-/-</p>	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>a</sup> Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 December 2002	13/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Reedijk, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09217

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 39 831 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 7 June 1990 (1990-06-07) cited in the application the whole document -----	1-22
A	WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI) 21 December 2000 (2000-12-21) claims -----	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09217

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
CN 1323527	A	28-11-2001	NONE			
JP 3146436	A	21-06-1991	JP JP	2015755 C 7014825 B	19-02-1996 22-02-1995	
DE 3939831	A	07-06-1990	JP DE US	2149447 A 3939831 A1 5034353 A	08-06-1990 07-06-1990 23-07-1991	
WO 0076486	A	21-12-2000	AU EP WO US	5485200 A 1196150 A1 0076486 A1 6482444 B1	02-01-2001 17-04-2002 21-12-2000 19-11-2002	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/09217

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C03C12/00 C03C4/00 C03C3/11 C03C3/062			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK			
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C03C A61K			
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen			
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data			
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>			
Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.	
P, X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200220 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 2002-148685 XP002226138 & CN 1 323 527 A (GU H), 28. November 2001 (2001-11-28) Zusammenfassung ---	1-22	
	DATABASE WPI Section Ch, Week 199131 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1991-226979 XP002226139 & JP 03 146436 A (UHI SYSTEMS KK), 21. Juni 1991 (1991-06-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-22	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie	
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Dezember 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13/01/2003	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Reedijk, A	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09217

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 39 831 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 7. Juni 1990 (1990-06-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-22
A	WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Ansprüche ----	1-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09217

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CN 1323527	A	28-11-2001	KEINE			
JP 3146436	A	21-06-1991	JP JP	2015755 C 7014825 B	19-02-1996 22-02-1995	
DE 3939831	A	07-06-1990	JP DE US	2149447 A 3939831 A1 5034353 A	08-06-1990 07-06-1990 23-07-1991	
WO 0076486	A	21-12-2000	AU EP WO US	5485200 A 1196150 A1 0076486 A1 6482444 B1	02-01-2001 17-04-2002 21-12-2000 19-11-2002	